

PCT COOPERATION TRE.

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 29 December 1999 (29.12.99)	
International application No.: PCT/DE99/00975	Applicant's or agent's file reference: 1752-4 PCT-1
International filing date: 30 March 1999 (30.03.99)	Priority date: 20 June 1998 (20.06.98)
Applicant: VORLOP, Klaus-Dieter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
23 October 1999 (23.10.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

LINS, Edgar  
Theodor-Heuss-Strasse 1  
D-38122 Braunschweig  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 19 October 2000 (19.10.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 1752-4 PCT-1	
International application No. PCT/DE99/00975	International filing date (day/month/year) 30 March 1999 (30.03.99)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant
     
 ☒ the inventor
     
 ☐ the agent
     
 ☐ the common representative

Name and Address JEKEL, Maren Zeppelinstrasse 1 D-38106 Braunschweig Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person
     
 ☐ the name
     
 ☒ the address
     
 ☐ the nationality
     
 ☐ the residence

Name and Address JEKEL, Maren Bankstrasse 79 D-40476 Düsseldorf Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Kari Huynh-Khuong Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 05 OCT 2000

WIPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1752-4 PCT-1	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/00975	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 30/03/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 20/06/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08J3/075		
Anmelder VORLOP, Klaus-Dieter et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☒ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  23/10/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  04.10.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter  DE LOS ARCOS, E  Tel. Nr. +31 70 340 3573 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/00975

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-25 eingegangen am 04/07/2000 mit Schreiben vom 03/07/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderischer Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

- ☐ die gesamte internationale Anmeldung.
- ☒ Ansprüche Nr. 23-25.

### Begründung:

- ☐ Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/00975

- ☐ Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*) oder die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):
- ☐ Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.
- ☒ Für die obengenannten Ansprüche Nr. 23-25 wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-22
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche
	Nein: Ansprüche 1-22
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-22
	Nein: Ansprüche

### 2. Unterlagen und Erklärungen

**siehe Beiblatt**

## VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

**siehe Beiblatt**

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**

THE FINE DREAM (2010)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 = DE-A-43 27 923

D2 = DATABASE WPI/DERWENT, AN 95-317555; & JP-A-07 216 101.

2. Dokument D1 beschreibt (siehe Spalte 1, Z. 47- Spalte 2, Z. 58 sowie Beispiel 3) ein Verfahren, daß sich von dem Gegenstand des Anspruchs 1 nur dadurch unterscheidet, daß D1 die Zugabe eines Zusatzstoffes (**b**) nicht beschreibt.

2.1 Dieses Unterscheidungsmerkmal begründet die Neuheit des Anspruchs 1 der Anmeldung gegenüber D1 (Art. 33 (2) PCT).

3. Die in den Ansprüchen 1-22 der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagene Lösung kann aus folgenden Gründen nicht als erfinderisch betrachtet werden (Artikel 33(3) PCT):

3.1 Die Anmeldung enthält keinen Beweis, daß das oben genannte Unterscheidungsmerkmal zu einem unerwarteten, speziellen oder überraschenden technischen Effekt, angesichts D1, führen könnte (siehe Beschreibung, Beispiele 1-8).

3.2 Daher kann die zu lösende Aufgabe darin gesehen werden, andere Verfahren, angesichts D1, bereitzustellen.

Bei dem Unterscheidungsmerkmal handelt es sich nur um eine von mehreren naheliegenden Möglichkeiten, aus denen der Fachmann ohne erfinderisches Zutun den Umständen entsprechend auswählen würde, um die gestellte Aufgabe zu lösen (siehe, z.B., D2, Zusammenfassung).

3.3 Es folgt, daß der Gegenstand der Ansprüche 1-22 nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht (Art 33(3) PCT).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

1. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument D2 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Biokatalysators mit einem in einem Gel aus Polyvinylalkohol eingebrachten, biologisch aktiven Material in Form von Mikroorganismen, Enzymen, Sporen und/oder Zellen, mit den Verfahrensschritten
  - a) Verwendung einer wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung mit einem Hydrolysegrad von  $\geq 98$  mol-%,
  - b) Zugabe eines Zusatzstoffes, der nach der Zugabe in der wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung gelöst ist und bei Aufkonzentrierung eine getrennte, fein verteilte und wasserhaltige Phase bildet,
  - c) Zugabe des biologisch aktiven Materials,
  - d) Trocknung der wässrigen Lösung bis zu einem Restwassergehalt von maximal 50 Gew% zur Bildung der Phasentrennung und zur damit verbundenen Gelierung des Polyvinylalkohols,
  - e) Rückquellung des Polyvinylalkohols in einem wässrigen Medium.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Polyvinylalkohol-Lösung eine Konzentration von 4 - 30 Gew%, vorzugsweise 6 - 16 Gew% aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem ein wasserlöslicher Zusatzstoff verwendet wird, dessen Affinität zu Wasser wenigstens vergleichbar mit der des Polyvinylalkohols ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der wasserlösliche Zusatzstoff aus der Gruppe Celluloseester, Celluloseether, Stärkeester,

GEÄNDERTES BLATT  
IPEA/EP

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Stärkeether, Polyalkylenglycolether, Polyalkylenglycole, langkettige Alkanole ( $n \geq 8$ ), Zuckerester, Zuckerether ausgewählt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem als wasserlöslicher Zusatzstoff Polyethylen glycol verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der wasserlösliche Zusatzstoff in einer Konzentration von 4 - 20 Gew%, vorzugsweise 6 - 10 Gew%, verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Trocknung der wässrigen Lösung bis zu einem Restwassergehalt von mindestens 10 Gew% durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Trocknung der wässrigen Lösung bis zu einem Restwassergehalt von 10 - 30 Gew% durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Trocknung nach einem Auftropfen der Lösung auf eine harte Unterlage durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem die Trocknung nach einem Eingießen der Lösung in eine Gießform durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, bei dem das Auftropfen oder Eingießen so durchgeführt wird, dass der Gelkörper mit einem Durchmesser ausgebildet wird, der wenigstens doppelt so groß wie seine Höhe ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das Auftropfen oder Eingießen so durchgeführt wird, dass der Gelkörper mit einem Durchmesser  $> 1$  mm, vorzugsweise zwischen 2 und 4 mm, und einer Höhe zwischen 0,1 und 1 mm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,4 mm, ausgebildet wird.

GEÄNDERTES BLATT  
IPEA/EP

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Trocknung nach einem Ausgießen der Lösung zu einem länglichen Strang durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem die Trocknung der wässrigen Lösung nach Aufgießen auf einem Trägermaterial durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem das Rückquellen in Leitungswasser durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem das Rückquellen in einer Salzlösung durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem als Salzlösung eine Nährlösung für das biologisch aktive Material verwendet wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17 unter Verwendung einer mehrwertige Anionen enthaltenden Salzlösung.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, bei dem die Trocknung vollständig beim Fallen eines erzeugten Tropfens in einem Fallturm durchgeführt wird.
20. Mechanisch hochstabiler Biokatalysator aus Polyvinylalkohol, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19.
21. Biokatalysator nach Anspruch 20, hergestellt in einer Linsenform, in der der Durchmesser wesentlich größer als die Höhe ist.
22. Biokatalysator nach Anspruch 20 oder 21 mit einem magnetischen Zusatzstoff.

GEÄNDERTES BLATT  
IPEA/EP

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

23. Verfahren zur Herstellung eines durch Umsetzung mit einem Biokatalysator nach einem der Ansprüche 20 bis 22 gebildeten Produkts.
24. Verfahren nach Anspruch 23 zur Herstellung von 1,3-Propandiol.
25. Verfahren nach Anspruch 24 zur Herstellung von Itaconsäure.

GEÄNDERTES BLATT  
IPEA/EP

THIS PAGE BLANK (USPRO)

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 1752-4 PCT-1	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE99/00975	International filing date (day/month/year) 30 March 1999 (30.03.99)	Priority date (day/month/year) 20 June 1998 (20.06.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 3/075		<b>RECEIVED</b> JUL 30 2001 <b>TC 1700</b>
Applicant VORLOP, Klaus-Dieter		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 4 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 23 October 1999 (23.10.99)	Date of completion of this report 04 October 2000 (04.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE99/00975

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-13, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-25, filed with the letter of 04 July 2000 (04.07.2000),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

RECEIVED

JUL 30 2001

TC 1700

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE99/00975

## III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☐ the entire international application.

☒ claims Nos. 23-25.

because:

☐ the said international application, or the said claims Nos. \_\_\_\_\_  
relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

☐ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. \_\_\_\_\_  
are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

☐ the claims, or said claims Nos. \_\_\_\_\_ are so inadequately supported  
by the description that no meaningful opinion could be formed.

☒ no international search report has been established for said claims Nos. 23-25.

RECEIVED

JUL 3 0 2001

TC 1700

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 99/00975

**RECEIVED**

JUL 30 2001

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

**TC 1700**

**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-22	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

1. This report makes reference to the following documents:

D1: DE-A-43 27 923

D2: DATABASE WPI/DERWENT, AN 95-317555 & JP-A-07 216 101.

2. D1 describes (see column 1, line 47 - column 2, line 58; and Example 3) a method from which the subject matter of Claim 1 differs only in that D1 does not describe the admixture of an additive (b).

2.1 This distinguishing feature substantiates the novelty of Claim 1 of the present application over D1 (PCT Article 33(2)).

3. The solution proposed in Claims 1-22 of the present application cannot be considered inventive (PCT Article 33(3)) for the following reasons:

3.1 The application does not contain any proof that the above-mentioned distinguishing feature could lead to an unexpected, special or surprising technical effect in comparison with D1 (see the description, Examples 1-8).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 99/00975

RECEIVED

JUL 30 2001

TC 1700

- 3.2 Consequently, the problem addressed can be considered to be that of devising methods other than the method of D1.

The distinguishing feature is only one of several obvious possibilities from which a person skilled in the art would select to solve the stated problem, according to the circumstances, without being inventive (see, e.g., D2, the abstract).

- 3.3 As a result, the subject matter of Claims 1-22 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

THIS PAGE BLANK (continued)



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/DE 99/00975

RECEIVED

JUL 30 2001

TC 1700

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite document D2 and does not indicate the relevant prior art disclosed therein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 99/00975

RECEIVED

VIII. Certain observations on the international application

JUN 30 2001

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

TC 1700

1. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(iii), the description is not in line with the claims.

THIS PAGE BLANK (USPTC)

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>1752-4 PCT-1</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 99/ 00975</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>30/03/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>20/06/1998</b>
Anmelder  <b>VORLOP, Klaus-Dieter et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 03 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08J3/075 C08L29/04 //(C08L29/04,71:02)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 95-317555 XP002110290 & JP 07 216101 A (NAGURA M), 15. August 1995 (1995-08-15) Zusammenfassung ---	1-8,22
A	DE 43 27 923 A (ARBO MEDIZIN TECHNOLOGIE GMBH) 23. Februar 1995 (1995-02-23) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 68 - Spalte 2, Zeile 16 Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 10; Ansprüche; Beispiel 2 --- -/--	1-24

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/08/1999

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DE LOS ARCOS, E

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 26, 30. Dezember 1991 (1991-12-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 287255, NAKURA, MASANORI ET AL: "Hydrogels containing polymer blends for prosthetic materials" XP002110289 Zusammenfassung & JP 03 161046 A (TERUMO CORP., JAPAN) 1989 -----	1,22
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9252 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 92-426679 XP002110291 & JP 04 320685 A (KURARAY CO LTD), 11. November 1992 (1992-11-11) Zusammenfassung -----	1-8,17, 22

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/00975

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7216101	A	15-08-1995	NONE	
DE 4327923	A	23-02-1995	DE 9321249 U	07-11-1996
JP 3161046	A	11-07-1991	NONE	
JP 4320685	A	11-11-1992	NONE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

24

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08J 3/075, C08L 29/04 // (C08L 29/04, 71:02)</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67320</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Dezember 1999 (29.12.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE99/00975 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 30. März 1999 (30.03.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 27 552.8      20. Juni 1998 (20.06.98)      DE  <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> VORLOP, Klaus-Dieter [DE/DE]; Hochstrasse 7, D-38102 Braunschweig (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> JEKEL, Maren [DE/DE]; Zeppelinstrasse 1, D-38106 Braunschweig (DE). <b>(74) Anwälte:</b> LINS, Edgar usw.; Theodor-Heuss-Strasse 1, D-38122 Braunschweig (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE (Gebrauchsmuster), DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PREPARING A POLYVINYL ALCOHOL GEL AND MECHANICALLY HIGHLY STABLE GEL PRODUCED BY THIS PROCESS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES GELS AUS POLYVINYLALKOHOL UND NACH DEM VERFAHREN HERGESTELLTES MECHANISCH HOCHSTABILES GEL  <b>(57) Abstract</b>  A polyvinyl alcohol gel can be easily and quickly produced by a process having the following steps: (a) use of an aqueous polyvinyl alcohol solution with a degree of hydrolysis $\geq 98$ % by moles; (b) admixture of an additive that is dissolved in the aqueous polyvinyl alcohol solution and forms a separate, finely distributed and aqueous phase after concentration of the solution; (c) drying of the aqueous solution to a residual water content of maximum 50 wt. % to cause the phases to separate and hence the polyvinyl alcohol to gel; (d) rehydrating the polyvinyl alcohol in an aqueous medium.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Herstellung eines Gels aus Polyvinylalkohol gelingt in einfacher Weise und innerhalb einer kurzen Herstellungsweise mit den Verfahrensschritten: a) Verwendung einer wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung mit einem Hydrolysegrad von $\geq 98$ mol-%; b) Zugabe eines Zusatzstoffes, der nach der Zugabe in der wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung gelöst ist und bei Aufkonzentrierung eine getrennte, feinverteilte und wasserhaltige Phase bildet; c) Trocknung der wässrigen Lösung bis zu einem Restwassergehalt von maximal 50 Gew.-% zur Bildung der Phasentrennung und zur damit verbundenen Gelierung des Polyvinylalkohols; d) Rückquellung des Polyvinylalkohols in einem wässrigen Medium.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung eines Gels aus Polyvinylalkohol und nach dem Verfahren hergestelltes mechanisch hochstabiles Gel

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gels aus Polyvinylalkohol. Die Erfindung betrifft ferner ein nach dem Verfahren hergestelltes mechanisch hochstabiles Gel.

Es ist bekannt, daß Polyvinylalkohol (PVA) enthaltende Lösungen beim Stehenlassen eine Viskositätserhöhung zeigen. Es ist auch bekannt, daß sich PVA-Lösungen zu einem Gel umwandeln lassen, wenn die Lösung eingefroren und anschließend wieder aufgetaut wird (FR 2 107 711 A). Die so hergestellten Gele weisen allerdings eine relativ geringe Festigkeit auf.

Durch EP 0 107 055 B1 ist es ferner bekannt, die Festigkeit der durch Gefrieren hergestellten PVA-Gele dadurch zu erhöhen, daß der Einfrier- und Auftauvorgang wenigstens einmal, vorzugsweise zwei- bis fünfmal wiederholt wird. Dabei wird eine PVA-Lösung mit einem Verseifungsgrad von  $\geq 95$  mol%, vorzugsweise von  $\geq 98$  mol% verwendet. Die obere Grenztemperatur für das Gefrieren der Lösung beträgt  $-3^{\circ}\text{C}$ , die Abkühlrate kann zwischen  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  und  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$  liegen, die Auftaurate zwischen  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bis  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Das eingesetzte PVA hat einen Polymerisierungsgrad vom mindestens 700. Die Konzentration des PVA in der Lösung sollte über 6 Gew% liegen und liegt vorzugsweise zwischen 6 und 25 Gew%. Das durch das mehrfach wiederholte Einfrieren und Auftauen hergestellte PVA-Gel hat eine gute mechanische Festigkeit und einen hohen Wassergehalt, der auch unter mechanischer Belastung beibehalten wird. Das hergestellte Gel ist hochelastisch, nicht toxisch und läßt sich für viele, insbesondere medizinische Anwendungen einsetzen.

Dem Gel können verschiedene Substanzen und Materialien beige-  
mischt werden, die einerseits die Festigkeit erhöhen können,  
z.B. Glycol, Glycerin, Saccharose, Glucose, Agar, Gelatine,  
Methylcellulose usw. Durch Zugabe von Wirkstoffen, wie bei-  
spielsweise Heparin, können medizinische Anwendungen verwirk-  
licht werden, bei denen der Wirkstoff kontinuierlich und  
gleichmäßig über lange Zeit aus dem Gel abgegeben wird. Das  
Gel kann ferner mit Mikroorganismen und Enzymen versetzt wer-  
den, um ein biologisch aktives System zu schaffen.

Durch die US-PS 4 663 358 ist es bekannt, der wäßrigen Polyvi-  
nylalkohollösung organische Lösungsmittel hinzuzufügen, um so  
den Gefrierpunkt der Lösung abzusenken. Dadurch wird erreicht,  
daß bei Gelierungstemperaturen, die unter  $-10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  
bei etwa  $-20^{\circ}\text{C}$ , liegen, ein Gefrieren des Wassers vermieden  
wird, wodurch ein homogeneres und damit transparenteres Gel  
erreicht wird. Die niedrige Gelierungstemperatur wird für die  
Bildung feinkristalliner Gele durchgeführt, die eine aus-  
reichende mechanische Festigkeit haben.

Die Herstellung der PVA-Gele mit der Gefriertechnik ist auf-  
wendig und zeitraubend.

Durch DE 43 27 923 C2 ist ein Verfahren bekannt, mit dem PVA-  
Gele ohne einen Gefriervorgang hergestellt werden können.  
Durch die Verwendung einer PVA-Lösung mit einem Hydrolysegrad  
von  $\geq 99$  mol-% und Zugabe eines gelösten Zusatzstoffes, der  
nichtwässrige OH- bzw.  $\text{NH}_2$ -Gruppen aufweist, läßt sich die Ge-  
lierung des PVA bei Temperaturen über  $0^{\circ}\text{C}$  erreichen. Der Ge-  
lierungsvorgang benötigt dabei allerdings Zeiten von einigen  
Stunden, die ggf. durch eine weitere Lagerzeit von vielen  
Stunden zum Zwecke der Aushärtung zur vollen Stabilität der  
Gelkörper ergänzt wird. Dies ist für eine Herstellung größerer  
Gelkörpermengen im gewerblichen Maßstab naturgemäß nachteilig.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Problemstel-  
lung besteht daher darin, die PVA-Gelkörper einfach und



schnell herstellen zu können und dabei möglichst die Qualität der hergestellten Gelkörper noch zu verbessern.

Ausgehend von dieser Problemstellung wird erfindungsgemäß das Verfahren zur Herstellung eines Gels aus Polyvinylalkohol mit folgenden Verfahrensschritten ausgeführt:

- a) Verwendung einer wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung mit einem Hydrolysegrad von  $\geq 98$  mol-%
- b) Zugabe eines Zusatzstoffes, der nach der Zugabe in der wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung gelöst ist und bei Aufkonzentrierung eine getrennte, feinverteilte und wasserhaltige Phase bildet
- c) Trocknung der wässrigen Lösung bis zu einem Restwassergehalt von maximal 50 Gew% zur Bildung der Phasentrennung und zur damit verbundenen Gelierung des Polyvinylalkohols
- d) Rückquellung des Polyvinylalkohols in einem wässrigen Medium.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt in überraschender Weise eine Gelierung des Polyvinylalkohols innerhalb einiger Minuten bei Raumtemperatur oder gar höheren Temperaturen. Durch die Zugabe des wasserlöslichen Zusatzstoffes und der Aufkonzentrierung durch Verdunstung des Wassers wird eine feinverteilte Phasentrennung herbeigeführt, durch die die Gelierung innerhalb der PVA-Phase in kürzester Zeit gelingt. Hierfür ist Voraussetzung, daß auch der wasserlösliche Zusatzstoff eine wasserhaltige Phase ausbildet, so daß durch die Phasentrennung der PVA-Phase innerhalb kürzester Zeit ein entsprechender Wasseranteil entzogen wird, wodurch die Gelierung des Polyvinylalkohols bewirkt wird. Zweckmäßig ist es, wenn der wasserlösliche Zusatzstoff eine dem PVA wenigstens vergleichbare Affinität zu Wasser aufweist.

Die bei der Gelierung mit Wasser unterversorgte PVA-Phase nimmt beim anschließenden Rückquellen Wasser auf, wodurch die Elastizität und die mechanische Stabilität des PVA-Gels verbessert wird, ohne daß die Gelierung rückgängig gemacht wird.

5 Es hat sich gezeigt, daß für die Rückquellung ein gewisser Elektrolytanteil im wässrigen Medium zur höheren Stabilität des PVA-Gels führt, so daß die Rückquellung vorzugsweise in Leitungswasser oder besser in einer Salzlösung erfolgt.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, daß es die Herstellung des PVA-Gels ohne großen Aufwand, insbesondere ohne einen Gefriervorgang und ohne wiederholte Trocknungsvorgänge innerhalb kurzer Zeit ermöglicht, so daß eine extrem wirtschaftliche Fertigung der PVA-Gelkörper möglich ist. Die  
15 erfindungsgemäßen Gelkörper zeichnen sich darüber hinaus durch eine hohe Elastizität und Stabilität, insbesondere Reißfestigkeit, aus und sind in dieser Hinsicht den nach den bisherigen Verfahren herstellbaren PVA-Gelkörpern deutlich überlegen.

20 Zur weiteren Erhöhung der Stabilität und Elastizität der PVA-Gelkörper trägt bei, wenn zur Herstellung eine nachverseifte wässrige PVA-Lösung verwendet wird.

25 Ein bevorzugter wasserlöslicher Zusatzstoff ist Polyethylenglycol, der in einer Konzentration von 4 bis 30 Gew%, vorzugsweise 4 bis 20 Gew%, insbesondere 6 bis 16 Gew%, zugegeben wird. Andere Beispiele für mögliche Zusatzstoffe sind Celluloseester, Celluloseether, Stärkeester, Stärkeether, Polyalkylenglycolether, Polyalkylenglycole, langkettige Alkanole  
30 ( $C_nH_{2n+1}OH$  mit  $n \geq 8$ ), Zuckerester, Zuckerether.

Ein besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der PVA-Gelkörper liegt in ihrer Ausbildung als biologisch, physikalisch oder chemisch aktiver Körper, also in dem Einschluß von biologisch,  
35 physikalisch oder chemisch aktiven Material in dem PVA-Gel. Das PVA-Gel eignet sich somit in hervorragender Weise bei-

spielsweise zur Herstellung eines chemischen oder biologischen Katalysators.

Die Trocknung der wässrigen Lösung zum Zwecke der Phasentrennung und der damit verbundenen Gelierung erfolgt bis zu einem Restwassergehalt von maximal 50 Gew%. Eine untere Grenze des Restwassergehalts von etwa 10 Gew% ergibt sich dadurch, daß das hergestellte PVA-Gel noch vollständig rückquellbar sein sollte, daß sich unterhalb des Restwassergehalts von etwa 10 Gew% eine verringerte Elastizität der Gelkörper ergibt und daß unterhalb des genannten Restwassergehalts etwaige eingeschlossene biologische Materialien geschädigt werden können. Ein bevorzugter Bereich für den Restwassergehalt liegt zwischen 10 und 30 Gew%.

Die Trocknung kann bequem innerhalb kurzer Zeit durch Verdunstung des Wassers an Luft bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden, wenn die wässrige Lösung in kleine Portionen aufgeteilt wird, insbesondere solche Portionen, in denen die Lösung nur eine geringe Stärke aufweist. So ist es insbesondere mit Vorteil möglich, die Lösung auf eine harte Unterlage so aufzutropfen, daß der Durchmesser der Tropfen mindestens doppelt so groß ist wie die Höhe der Tropfen. Ähnliches läßt sich durch Eingießen der Lösung in eine Gießform und/oder als Beschichtung eines Trägermaterials erreichen. Durch eine dünne oder gar filmartige Ausbildung wird die Verdunstung auf den erforderlichen Restwassergehalt innerhalb einiger Minuten, beispielsweise innerhalb von 15 Minuten, erreicht. Eine Beschleunigung des Trocknungsvorganges - und damit des Gelierungsvorganges - läßt sich erreichen durch die Durchführung der Trocknung in einem Trockenofen bei erhöhter Temperatur.

Die für das Rückquellen mit Vorteil verwendete Salzlösung enthält vorzugsweise mehrwertige Anionen.

Insbesondere für die Immobilisierung von biologisch aktivem Material ist an dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft,

daß es sich für das biologische Material außerordentlich schonend ausführen läßt, so daß das biologische Material gegenüber anderen Immobilisierungsverfahren eine deutlich höhere Anfangsaktivität aufweist.

5

Dies kann noch dadurch unterstützt werden, daß das wässrige Medium, in dem das Rückquellen des PVA-Gels erfolgt, zugleich eine Nährlösung für das biologisch aktive Material ist.

10 Die Dichte des erfindungsgemäß hergestellten PVA-Gels kann durch geeignete Zusätze modifiziert werden. So kann das spezifische Gewicht beispielsweise durch Zugabe von Titanoxid erhöht und durch Zugabe von kleinsten Glashohlkugeln erniedrigt werden.

15

Die erfindungsgemäße Gelierung ist - wie erwähnt - bei Raumtemperatur möglich, kann jedoch bei tieferen oder höheren Temperaturen durchgeführt werden. Das in dem PVA-Gel eingeschlossene biologisch aktive Material können Enzyme, Mikroorganismen, Sporen und Zellen sein.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in vielen Ausführungsformen realisieren. So ist es beispielsweise möglich, in einem Fallturm das Trocknen eines Tropfens zur Phasenbildung während des Fallvorganges ablaufen zu lassen, so daß beim Auftreffen des Tropfens auf einer Unterlage die Gelierung nach der Phasentrennung bereits stattgefunden hat. Dieses Herstellungsverfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung von PVA-Gelkörpern als Chromatographiematerial, das einen Durchmesser für Laborzwecke von 10 bis 100 µm und im übrigen von 100 bis 800 µm haben kann. Ferner ist es möglich, eine höherviskose eingestellte Ausgangsflüssigkeit beim Extrudieren eines Stranges zu trocknen und dabei die Gelierung des PVA durchzuführen.

25

30

35

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Gelkörper weist eine gegenüber vorbekannten Gelkörpern überlegene

mechanische Stabilität, insbesondere hinsichtlich der Abriebfestigkeit und der Reißfestigkeit auf.

5 Diese überlegenen mechanischen Eigenschaften erlauben es insbesondere, den erfindungsgemäßen Gelkörper in einer reaktionskinetisch günstigen Linsenform herzustellen, in der vorbekannte Gelkörper keine ausreichende mechanische Stabilität, insbesondere Rührstabilität, aufgewiesen haben. Der erfindungsgemäße Gelkörper ist hingegen über viele Monate auch bei hoch-  
10 tourigen Rührvorgängen stabil und abriebfest. Die Linsenform mit einem großen Durchmesser und einer geringen Höhe bewirkt, daß das chemisch, physikalisch oder biologisch aktive Material immer nahe der Oberfläche angeordnet ist, woraus die reaktionskinetisch günstige Konstellation resultiert.

15 Die vorliegende Erfindung ermöglicht in einfacher Weise, einen magnetischen Zusatzstoff dem Polyvinylalkoholkörper hinzuzufügen, um die Gelkörper ggf. durch Magnete aus einer Flüssigkeit ohne Schwierigkeiten absammeln zu können.

20 Es hat sich gezeigt, daß die Porenstruktur der erfindungsgemäßen Polyvinylalkohol-Gelkörper durch das Molekulargewicht des zugegebenen, die Phasentrennung bewirkenden Zusatzstoffes steuerbar ist. Durch Steuerung des Molekulargewichts des zugegebenen Polyethylenglycols, dessen Molekulargewicht bevorzugt zwischen 800 und 1350 liegt, können Porengrößen des Polyvinylalkohol-Gelkörpers zwischen 1 und 15 µm eingestellt werden.

30 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung aus Polyvinylalkohol und dem Zusatzstoff hat es sich gezeigt, daß bei Verwendung von destilliertem Wasser ein erhöhter Trocknungsgrad erforderlich ist, um gleiche mechanische Ergebnisse zu erzielen. Die Ergebnisse werden sofort besser, wenn übliches Leitungswasser mit einer gewissen Härte verwendet wird.  
35 Demzufolge ist davon auszugehen, daß ein gewisser Salzgehalt

des Wassers für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft ist.

Die Erfindung soll im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### Beispiel 1:

Zu 2 g PVA und 1,2 g Polyethylenglycol (PEG 1000) werden 16,8 g Wasser gegeben. Die Lösung wird so lange auf 90 °C erhitzt, bis alle Komponenten vollständig gelöst sind, so daß eine viskose, farblose Lösung erhalten wird. Nach Abkühlen auf 30 °C wird die Polymerlösung mit einer Spritze unter Anlagen eines Druckes auf einer Polypropylenplatte vertropft. Das Vertropfen erfolgt dabei durch Auftippen der Kanüle auf die PP-Platte mit einer Geschwindigkeit von ca. 1-2/s; die Tropfengröße beträgt im Durchmesser ca. 3 mm und in der Höhe ca. 1 mm. Nach dem Auftropfen bildet sich ein weißer wachsartiger Film auf der Tropfenoberfläche aus. Nachdem bei Raumtemperatur 89 Gew% des Wassers verdunstet sind, werden Gelkörper in Wasser oder einem salinen Medium zurückgequollen. Die erhaltenen Gelkörper haben einen Durchmesser von 3-4 mm und eine Höhe von ca. 200-400 µm.

#### Beispiel 2:

Nach dem Abkühlen der Polymersuspension (Zusammensetzung: 2 g PVA, 1,2 g PEG 1000 und 15,8 g Wasser) wird 1 ml einer nitrifizierenden Mischkultur (Nitrosomonas europaea und Nitrobacter winogradsky) zu 20 g Polymerlösung gegeben und dispergiert, so daß eine Biotrockenmassebeladung (BTM) von 0,06 Gew% resultiert. Die Herstellung der Gelkörper erfolgt nach Beispiel 1. Die erhaltenen Gelkörper werden in einem Standardmineralsalzmedium (STMN) für Nitrifizierer zurückgequollen. Die so hergestellten Immobilisate weisen direkt nach der Immobilisierung eine Anfangsaktivität von ca. 70 % für Nitrosomonas spp. und 100 % für Nitrobacter spp. verglichen mit der gleichen Menge freier Nitrifizierer auf.

Beim Einschluß der Nitrifizierer in PVA-Kryogele bei -20 °C beträgt die Anfangsaktivität für *Nitrosomonas* spp. ca. 1 %, bei -10 °C ca. 25 % bei abnehmender mechanischer Stabilität der PVA-Hydrogele.

Die Inkubation der Immobilisate erfolgt im gleichen Medium bei 30 °C. Werden 10 mg Gelkörper in 30 ml STMN inkubiert, so wird nach 19 Tagen eine maximale Ammoniumabbaurate zwischen 7 - 8  $\mu\text{mol NH}_4^+ / (\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{min})$  erzielt.

#### Beispiel 3:

In 12,8 g H<sub>2</sub>O werden 1,6 g Polyethylenglycol (PEG 1000) gelöst und anschließend 1,6 g PVA zugegeben und weiter wie in Beispiel 1 verfahren. Nach dem Abkühlen der Polymerlösung auf 30 °C werden 4 ml einer über Nacht in sauerstofffreier Atmosphäre gewachsenen Kultur des strikt anaeroben Bakteriums *Clostridium butyricum* NRRL B-1024, das Glycerin in 1,3-Propandiol (PD) konvertiert, in der Lösung dispergiert (Zellbeladung der Polymerlösung:  $6 \times 10^7$  je ml). Die Herstellung der Gelkörper erfolgt gemäß Beispiel 1. Nachdem bei Raumtemperatur 70 Gew% des Wassers verdunstet sind, werden die Immobilisate in Mineralsalzmedium (20facher Überschuß) zurückgequollen. Die Inkubation der zellbeladenen Gelkörper erfolgt in dem gleichen Medium (40facher Überschuß) bei 30 °C. Für eine ausreichende Nährstoffversorgung der immobilisierten Biomasse wird das Medium in der Anwuchsphase mehrfach gewechselt.

Werden 0,25 g des so erhaltenen immobilisierten Biokatalysators in 40 ml Mineralsalzmedium mit 24,4 g·L<sup>-1</sup> Glycerin eingesetzt, nimmt die 1,3-PD-Konzentration innerhalb von 3,25 h um 2,8 g·L<sup>-1</sup> zu. Dies entspricht einer Katalysatoraktivität von 0,14 g 1,3-PD je g Kat und Stunde. Nach Abzug der Aktivität der ausgewachsenen Zellen ergibt sich eine Katalysatoraktivität von 0,08 g 1,3-PD ( $\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}$ ).

#### Beispiel 4:

Zu 2 g PVAL und 1,2 g Polyethylenglycol (PEG 1000) werden

15,8 g Wasser gegeben und weiter wie in Beispiel 1 verfahren.

Nach dem Abkühlen der Polymersuspension auf ca. 30 - 37 °C wird 1 ml einer definierten Sporensuspension des Pilzes *Aspergillus terreus* zu 20 g Polymerlösung gegeben und dispergiert. Die Sporensuspension wird so gewählt, daß sich nach 5 d Bewuchs im Wachstumsmedium eine Biotrockenmasse-Beladung von 0,005 Gew% ergibt.

Nachdem bei Raumtemperatur 70 Gew% des Wassers verdunstet sind, werden die Immobilisate in Mineralsalzmedium für *Aspergillus terreus* (20facher Überschuß) zurückgequollen.

Die Inkubation der Immobilisate erfolgt im Wachstumsmedium. Zur Produktion der Itaconsäure wird das Wachstumsmedium durch Produktionsmedium ersetzt.

Die hergestellten Immobilisate weisen direkt nach der Immobilisierung eine Anfangsaktivität von ca. 60 % verglichen mit der gleichen Menge freier Pilzzellen auf. Werden 0,2 g Gelkörper in 100 ml Produktionsmedium mit 60 g/l Glucose inkubiert, so werden nach 7 d Produktitäten von 35 mg Itaconsäure/(g<sub>Kat</sub> \*h) erreicht.

#### Beispiel 5:

Größere Mengen an Gelkörpern werden durch Vertropfen der Polymerlösung (Zusammensetzung gemäß Beispiel 1) durch ein Multidüsensystem auf ein Förderband erhalten. Nach dem Prinzip eines Bandtrockners werden die PVA-Tropfen in einem Trockentunnel bis zu einem definierten Restfeuchtegehalt getrocknet und anschließend durch einen Abstreifer in einem Auffangbehälter gesammelt und dort rückgequollen und gewaschen.

#### Beispiel 6:

Bei der Herstellung gemäß Beispiel 1 wird die Polymerlösung nicht vertropft sondern in vorgefertigte halboffene Formen mit



einem Innendurchmesser von 1-10 mm und beliebiger Länge gegossen.

Nach dem Rückquellen in Wasser lassen sich die Stränge bis auf die 3-4fache Länge dehnen, ohne zu zerreißen. Die Längenausdehnung ist irreversibel. Ein derart gefertigter Strang kann mit einem 500 g Gewicht belastet werden, ohne zu zerreißen.

Beispiel 7:

Die gemäß Beispiel 6 hergestellten Stränge werden nach einem Lagerzeitraum von 14 Tagen in Leitungswasser mechanisch charakterisiert. Zu diesem Zeitpunkt weisen die Stränge eine Breite von ca. 8 mm und eine Höhe von ca. 1 mm auf. Der Rückquellgrad berücksichtigt die Gewichtsabnahme des Stranges nach dem Rückquellen und 14 d Lagerung in Wasser bezogen auf die Gesamtmasse der verwendeten Polymerlösung vor dem Trocknungsprozeß. Die Stränge zeigen bis zu einer Reißdehnung von 40 % elastisches Verhalten.

- Mechanische Charakterisierung der hergestellten Stränge bei verschiedenen Trocknungsgraden für die Zusammensetzung 10 Gew% PVA und 6 Gew% PEG 1000:

Restwasser- gehalt nach der Trocknung [%]	Rückquellgrad [%]	Reißdehnung [%]	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]
27	76	455	0,11
20	74	420	0,11
15	68	410	0,18
13	68	390	0,24
10	63	380	0,27
1	57	360	0,34

- Mechanische Charakterisierung der Stränge bei einem Trocknungsgrad von 80 Gew% für die Zusammensetzung 10 Gew% PVA und 8 Gew% PEG für verschiedene PEG-Sorten:

PEG-Sorte	Rückquellgrad [%]	Reißdehnung [%]	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]
300	57	410	0,27
600	66	290	0,22
800	82	360	0,19
1000	84	420	0,11
1350	92	370	0,12

- Mechanische Eigenschaften der PVA-Hydrogel-Stränge für verschiedene PVA-Konzentrationen unter Zusatz von 6 Gew% PEG 1000 bei einem Trocknungsgrad (Menge des während des Trocknungsprozesses verdunsteten Wasser) von 80 Gew%:

PVAL [%]	Reißdehnung [%]	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]
8	350	0,09
10	420	0,11
12	420	0,17
14	460	0,19
16	440	0,25

- Mechanische Eigenschaften der Stränge bei einem Trocknungsgrad von 80 Gew% für die Zusammensetzung 10 Gew% PVA und 6 Gew% PEG 1000 für verschiedene Rückquellmedien

Rückquellmedium	Reißdehnung [%]	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]
Leitungswasser	420	0,11
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (100 mmol/l)	410	0,17
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (120 mmol/l)	530	0,15
CaCl <sub>2</sub> (120 mmol/l)	360	0,10
KCl (175 mmol/l)	370	0,15

Beispiel 8:

Gelkörper werden gemäß Beispiel 1 hergestellt und in deionisiertem Wasser (5 µS H<sub>2</sub>O) zurückgequollen. Der Rückquellgrad der Gelkörper wird direkt nach dem Rückquellvorgang für verschiedene Trocknungsgrade bestimmt. Bei einem Rückquellgrad von 100 Gew% ist das Gewicht der Gelkörper vor dem Trocknungsprozeß und nach dem Rückquellen gleich, wie sich der beigefügten Zeichnungsfigur entnehmen läßt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gels aus Polyvinylalkohol mit den Verfahrensschritten

5 a) Verwendung einer wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung mit einem Hydrolysegrad von  $\geq 98$  mol-%

10 b) Zugabe eines Zusatzstoffes, der nach der Zugabe in der wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung gelöst ist und bei Aufkonzentrierung eine getrennte, feinverteilte und wasserhaltige Phase bildet

15 c) Trocknung der wässrigen Lösung bis zu einem Restwassergehalt von maximal 50 Gew% zur Bildung der Phasentrennung und zur damit verbundenen Gelierung des Polyvinylalkohols

d) Rückquellung des Polyvinylalkohols in einem wässrigen Medium.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Polyvinylalkohol-Lösung eine Konzentration von 4 - 30 Gew%, vorzugsweise 6 - 16 Gew% aufweist.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem ein wasserlöslicher Zusatzstoff verwendet wird, dessen Affinität zu Wasser wenigstens vergleichbar mit der des Polyvinylalkohols ist.

30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der wasserlösliche Zusatzstoff aus der Gruppe Celluloseester, Celluloseether, Stärkeester, Stärkeether, Polyalkylengly-

coether, Polyalkylenglycole, langkettige Alkanole ( $n \geq 8$ ), Zuckerester, Zuckerether ausgewählt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem als wasserlöslicher Zusatzstoff Polyethylenglycol verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der wasserlösliche Zusatzstoff in einer Konzentration von 4 - 20 Gew%, vorzugsweise 6 - 10 Gew%, verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Trocknung der wässrigen Lösung bis zu einem Restwassergehalt von mindestens 10 Gew% durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Trocknung der wässrigen Lösung bis zu einem Restwassergehalt von 10 - 30 Gew% durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Trocknung nach einem Auftropfen der Lösung auf eine harte Unterlagen durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem die Trocknung nach einem Eingießen der Lösung in eine Gießform durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, bei dem der Gelkörper mit einem Durchmesser ausgebildet wird, der wenigstens doppelt so groß wie seine Höhe ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem der Gelkörper mit einem Durchmesser  $> 1$  mm, vorzugsweise zwischen 2 und 4 mm, und einer Höhe zwischen 0,1 und 1 mm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,4 mm, ausgebildet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Trocknung nach einem Ausgießen der Lösung zu einem länglichen Strang durchgeführt wird.
- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem die Trocknung der wässrigen Lösung nach Aufgießen auf einem Trägermaterial durchgeführt wird.
- 10 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem das Rückquellen in Leitungswasser durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei dem das Rückquellen in einer Salzlösung durchgeführt wird.
- 15 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16 mit der Zugabe eines biologisch, chemisch oder physikalisch aktiven Materials.
- 20 18. Verfahren nach Anspruch 16 und 17, bei dem als Salzlösung eine Nährlösung für das biologisch aktive Material verwendet wird.
- 25 19. Verfahren nach Anspruch 16 oder 18 unter Verwendung einer mehrwertige Anionen enthaltenden Salzlösung.
- 30 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung vor dem Trocknen das spezifische Gewicht erhöhende oder erniedrigende Zusätze hinzugegeben werden.
- 35 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, bei dem die Trocknung vollständig beim Fallen eines erzeugten Tropfens in einem Fallturm durchgeführt wird.
22. Mechanisch hochstabiler Gelkörper aus Polyvinylalkohol, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19.

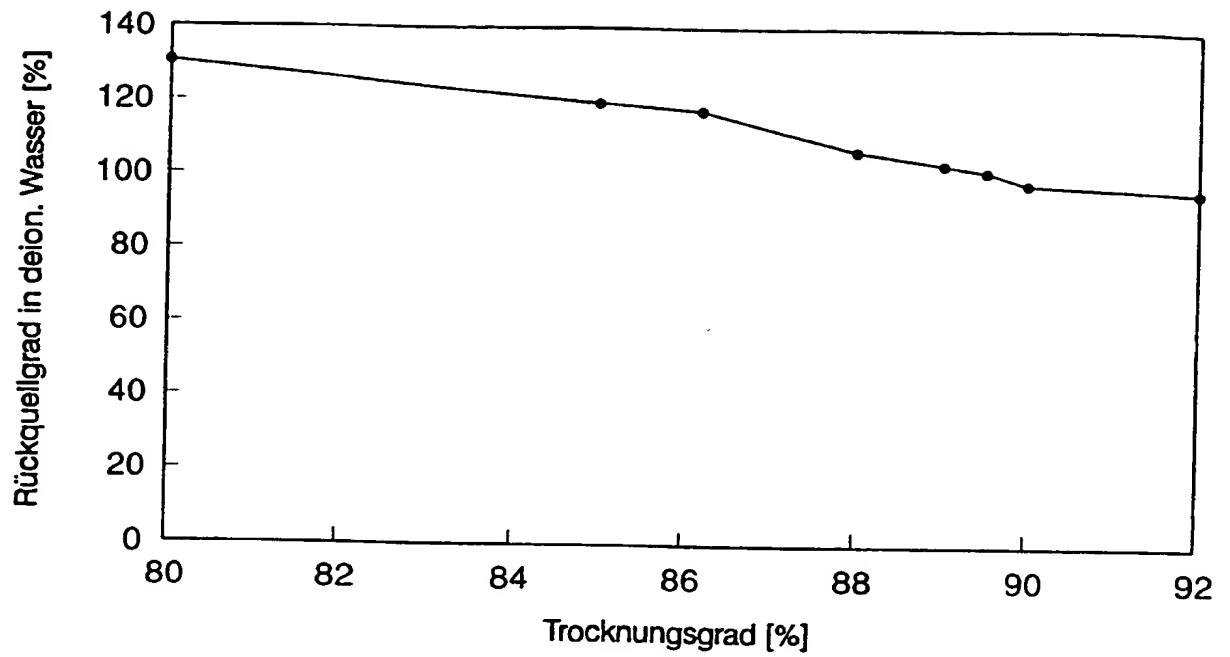
23. Gelkörper nach Anspruch 22, hergestellt in einer Linsenform, in der der Durchmesser wesentlich größer als die Höhe ist.

5 24. Gelkörper nach Anspruch 22 oder 23 mit einem magnetischen Zusatzstoff.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



1 / 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/00975

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J3/075 C08L29/04 //(C08L29/04,71:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 95-317555 XP002110290 &amp; JP 07 216101 A (NAGURA M), 15 August 1995 (1995-08-15) abstract</p>	1-8,22
A	<p>DE 43 27 923 A (ARBO MEDIZIN TECHNOLOGIE GMBH) 23 February 1995 (1995-02-23) cited in the application column 1, line 68 - column 2, line 16 column 3, line 3 - line 10; claims; example 2</p>	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 1999

Date of mailing of the international search report

19/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DE LOS ARCOS, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 99/00975

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 26, 30 December 1991 (1991-12-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 287255, NAKURA, MASANORI ET AL: "Hydrogels containing polymer blends for prosthetic materials" XP002110289 abstract & JP 03 161046 A (TERUMO CORP., JAPAN) 1989 -----	1,22
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9252 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 92-426679 XP002110291 & JP 04 320685 A (KURARAY CO LTD), 11 November 1992 (1992-11-11) abstract -----	1-8,17, 22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/DE 99/00975

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7216101 A	15-08-1995	NONE	
DE 4327923 A	23-02-1995	DE 9321249 U	07-11-1996
JP 3161046 A	11-07-1991	NONE	
JP 4320685 A	11-11-1992	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00975

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08J3/075 C08L29/04 //(C08L29/04,71:02)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J C08L

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 95-317555 XP002110290 & JP 07 216101 A (NAGURA M), 15. August 1995 (1995-08-15) Zusammenfassung ---	1-8,22
A	DE 43 27 923 A (ARBO MEDIZIN TECHNOLOGIE GMBH) 23. Februar 1995 (1995-02-23) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 68 - Spalte 2, Zeile 16 Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 10; Ansprüche; Beispiel 2 --- -/--	1-24

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Researchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Researchenberichts

19/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Researchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DE LOS ARCOS, E

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 26, 30. Dezember 1991 (1991-12-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 287255, NAKURA, MASANORI ET AL: "Hydrogels containing polymer blends for prosthetic materials" XP002110289 Zusammenfassung & JP 03 161046 A (TERUMO CORP., JAPAN) 1989 ----	1,22
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9252 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 92-426679 XP002110291 & JP 04 320685 A (KURARAY CO LTD), 11. November 1992 (1992-11-11) Zusammenfassung -----	1-8,17, 22



# INTERNATIONALER CHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In :tionales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00975

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 7216101 A	15-08-1995	KEINE	
DE 4327923 A	23-02-1995	DE 9321249 U	07-11-1996
JP 3161046 A	11-07-1991	KEINE	
JP 4320685 A	11-11-1992	KEINE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT – SEPARATE SHEET**

International Application No. PCT/DE99/00975

Regarding Point V

Reasoned statement according to Rule 66.2(a)(ii) regarding Novelty, Inventive Step and Industrial Applicability; Citations and Explanations for this Opinion

1. The following documents are cited:

D1 = DE-A-43 27 923

D2 = DATABASE WPI/DERWENT, AN 95-317555; & JP-A-07 216 101

2. Document D1 describes (see Column 1, line 47 – Column 2, line 58 and Example 3) a process that is different from claim 1 only in that D1 does not describe the presence of additive (b).

- 2.1 This point of difference forms the basis of the novelty of claim 1 of the application over D1 (Art. 33(2) PCT).

3. The above solution set forth in claims 1 – 22 of the application cannot be regarded as inventive on the following grounds (Article 33(3) PCT):

- 3.1 The application contains no indication that the above point of difference leads to an unexpected, special or enhanced technical effect, as against D1 (see description, Examples 1-8).

- 3.2 Therefore the problem to be solved can be addressed by other methods.

The distinguishing feature is just one of several similar possibilities for solving the stated problem from which the person skilled in the art may choose without inventive ingenuity (see, for example, D2, abstract).

- 3.3 It follows that the subject of claims 1 – 22 is not based on an inventive step (Art 33(3) PCT).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT – SEPARATE SHEET**

---

International Application No. PCT/DE99/00975

**Regarding Point VII**

Certain defects of the international application

1. The description, in contravention of the requirement of Rule 5.1 a)ii) PCT, refers neither to the state of the art described in Document D2 nor to this document.

**Regarding Point VIII**

Certain observations on the international application

- 1 The description is not in accord with the claims, as required by Rule 5.1 a)iii) PCT.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**